

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

07.07.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2002年11月6日

出願番号  
Application Number: 特願2002-322055  
[ST. 10/C]: [JP 2002-322055]

出願人  
Applicant(s): 富士電機株式会社

REC'D 03 OCT 2003

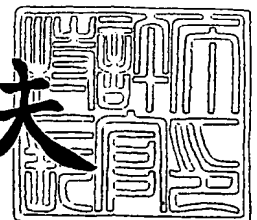
WIPO PCT

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年9月19日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2003-3063694

【書類名】 特許願

【整理番号】 02P01443

【提出日】 平成14年11月 6日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区田辺新田 1 番 1 号 富士電機株式会社内

【氏名】 加藤 久人

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区田辺新田 1 番 1 号 富士電機株式会社内

【氏名】 川上 春雄

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区田辺新田 1 番 1 号 富士電機株式会社内

【氏名】 岩本 卓治

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区田辺新田 1 番 1 号 富士電機株式会社内

【氏名】 関根 伸行

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区田辺新田 1 番 1 号 富士電機株式会社内

【氏名】 小谷 則子

【特許出願人】

【識別番号】 000005234

【氏名又は名称】 富士電機株式会社

## 【代理人】

【識別番号】 100088339

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 篠部 正治

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013099

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9715182

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

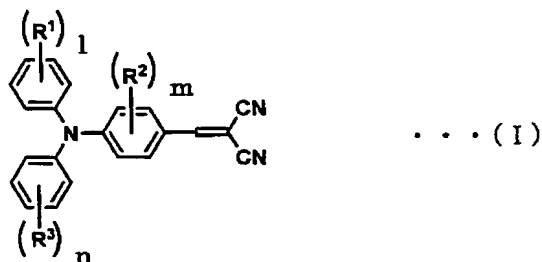
【発明の名称】 スイッチング素子

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 印加される電圧に対して 2 種類の安定な抵抗値を持つ有機双安定材料を、少なくとも 2 つの電極間に配置してなるスイッチング素子において、

前記有機双安定材料が、一つの分子内に、電子供与性の官能基と電子受容性の官能基とを有する化合物を少なくとも含有し、前記化合物が、下記の構造式 (I) で示されるジシアノ系の化合物である請求項 1 記載のスイッチング素子。

【化 1】



(R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は、同一または異なっていても良く、それぞれ水素原子、置換基を有しても良い炭素数 1 から 8 のアルキル基、置換基を有しても良いアリール基、炭素数 1 から 8 のアルキル基の何れか、l および n は 1 ～ 5 の整数、m は 1 ～ 4 の整数を表す。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、有機ELディスプレイパネルの駆動用スイッチング素子や、高密度メモリ等に利用される、有機双安定材料を 2 つの電極間に配置したスイッチング素子に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、有機電子材料の特性は目覚ましい進展をみせている。特に電荷移動錯体などの低次元導体のなかには、金属—絶縁体遷移などの特徴ある性質を持つものが

あり、有機ELディスプレイパネルの駆動用スイッチング素子や、高密度メモリなどへの適用が検討されている。

#### 【0 0 0 3】

上記のスイッチング素子への適用が可能な材料として、有機双安定材料が注目されている。有機双安定材料とは、材料に電圧を印加していくと、ある電圧以上で急激に回路の電流が増加してスイッチング現象が観測される、いわゆる非線形応答を示す有機材料である。

#### 【0 0 0 4】

図6には、上記のようなスイッチング挙動を示す有機双安定材料の、電圧－電流特性の一例が示されている。

#### 【0 0 0 5】

図6に示すように、有機双安定材料においては、高抵抗特性51（off状態）と、低抵抗特性52（on状態）との2つの電流電圧特性を持つものであり、あらかじめ $V_b$ のバイアスをかけた状態で、電圧を $V_{th2}$ 以上にすると、off状態からon状態へ遷移し、 $V_{th1}$ 以下にすると、on状態からoff状態へと遷移して抵抗値が変化する、非線形応答特性を有している。つまり、この有機双安定材料に、 $V_{th2}$ 以上、又は $V_{th1}$ 以下の電圧を印加することにより、いわゆるスイッチング動作を行なうことができる。ここで、 $V_{th1}$ 、 $V_{th2}$ は、パルス状の電圧として印加することもできる。

#### 【0 0 0 6】

このような非線形応答を示す有機双安定材料としては、各種の有機錯体が知られている。例えば、R.S.Potember等は、Cu-TCNQ（銅－テトラシアノキノジメタン）錯体を用い、電圧に対して、2つの安定な抵抗値を持つスイッチング素子を試作している（R.S.Potember et al. Appl. Phys. Lett. 34, (1979) 405）。

#### 【0 0 0 7】

また、熊井等は、K-TCNQ（カリウム－テトラシアノキノジメタン）錯体の単結晶を用い、非線形応答によるスイッチング挙動を観測している（熊井等 固体物理 35 (2000) 35）。

#### 【0 0 0 8】

更に、安達等は、真空蒸着法を用いてCu-TCNQ錯体薄膜を形成し、そのスイッチング特性を明らかにして、有機ELマトリックスへの適用可能性の検討を行っている（安達等 応用物理学会予稿集 2002年春 第3分冊 1236）。

#### 【0009】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記の有機電荷移動錯体を用いたスイッチング素子については以下の問題点があった。

#### 【0010】

すなわち、上記の有機双安定材料は電荷移動錯体であるので、ドナー性分子、もしくはドナー性を持つ金属元素と、TCNQのようなアクセプタ性分子との組み合わせによりなる、2成分系の材料である。

#### 【0011】

このため、スイッチング素子の作製にあたっては、2成分の構成比を厳密に制御する必要があった。すなわち、これらの2成分系の電荷移動錯体では、例えば、図7に示すように、ドナー分子とアクセプタ分子が、それぞれカラム状に積層してドナー分子カラム61と、アクセプタ分子カラム62を形成しており、各カラム成分が、分子（あるいは金属原子）間での部分的な電荷移動を行なうことにより、双安定特性を発現させるものである。したがって、2成分の構成比に過不足がある場合には全体の双安定特性に大きな影響を与える。

#### 【0012】

したがって、例えば、上記のCu-TCNQ錯体では、CuとTCNQの構成比が異なれば材料の結晶性、電気特性が異なり、双安定特性のバラツキの要因となる。特に、真空蒸着法等により成膜を行なう場合、両成分の蒸気圧の違いや、共蒸着法における、両材料について別々の蒸着源を使用する場合の幾何的配置等に起因して、大面積で均一な成膜が困難である。

#### 【0013】

このため、上記の従来の2成分系の有機双安定材料では、双安定特性にバラツキのない、均一な品質のスイッチング素子を量産することが困難であるという問題点があった。

## 【0014】

本発明は、上記従来技術の問題点を鑑みてなされたもので、材料組成の変動を抑制し、均一な双安定特性を得ることができ、量産に適するスイッチング素子を提供することを目的とする。

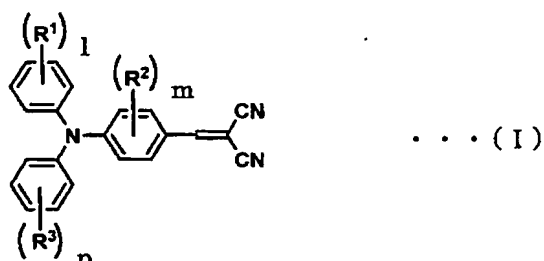
## 【0015】

## 【課題を解決するための手段】

すなわち、本発明のスイッチング素子は、印加される電圧に対して2種類の安定な抵抗値を持つ有機双安定材料を、少なくとも2つの電極間に配置してなるスイッチング素子において、前記有機双安定材料が、一つの分子内に、電子供与性の官能基と電子受容性の官能基とを有する化合物を少なくとも含有し、前記化合物が、下記の構造式(I)で示されるジシアノ系の化合物であることを特徴とする。

## 【0016】

## 【化2】



(R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は、同一または異なっても良く、それぞれ水素原子、置換基を有しても良い炭素数1から8のアルキル基、置換基を有しても良いアリール基、炭素数1から8のアルキル基の何れか、1およびnは1～5の整数、mは1～4の整数を表す。)

## 【0017】

本発明のスイッチング素子によれば、有機双安定材料が、一分子中に電子供与性の官能基と電子受容性の官能基とを有している1成分系であるので、従来の2成分系の有機双安定材料のような、製造時の構成比のバラツキが起こり得ないので、常に一定の双安定性能を得ることができる。

**【0018】**

また、特に真空蒸着法等により薄膜形成する場合には、共蒸着等の複雑な手法を用いなくてもよいので製造効率が良く、大面積で均一に、かつ低コストで製造することができる。

**【0019】**

上記のジシアノ系の化合物は、低抵抗状態／高抵抗状態の比が高いので双安定適性に優れ、また、蒸着法等によって容易に薄膜形成が可能であるので、有機双安定材料として特に好適に用いることができる。

**【0020】****【発明の実施の形態】**

以下、図面を用いて本発明を詳細に説明する。図1は、本発明のスイッチング素子の一実施形態を示す概略構成図である。

**【0021】**

図1に示すように、このスイッチング素子は、基板10上に、電極層21a、双安定材料層30、電極層21bが順次積層された構成となっている。

**【0022】**

基板10としては特に限定されないが、従来公知のガラス基板等が好ましく用いられる。

**【0023】**

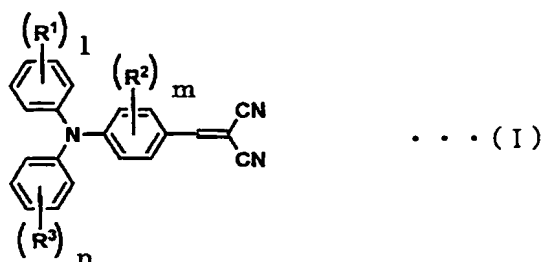
電極層21a、21bとしては、アルミニウム、金、銀、ニッケル、鉄などの金属材料や、ITO、カーボン等の無機材料、共役系有機材料、液晶等の有機材料、シリコンなどの半導体材料などが適宜選択可能であり、特に限定されない。

**【0024】**

次に、本発明においては、双安定材料層30に用いる有機双安定材料として、一つの分子内に電子供与性の官能基と、電子受容性の官能基とを有する下記構造式(I)で示されるジシアノ系化合物を少なくとも含有することを特徴としている。

**【0025】**

## 【化3】



## 【0026】

(R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は、同一または異なっても良く、それぞれ水素原子、置換基を有しても良い炭素数1から8のアルキル基、置換基を有しても良いアリール基、炭素数1から8のアルキル基の何れか、1およびnは1～5の整数、mは1～4の整数を表す。)

## 【0027】

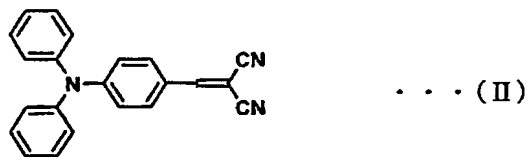
ここで、上記のR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>がアルキル基の場合には、C2以下のアルキル基がより好ましい。また、C9以上のアルキル基になると、電気伝導に必要な分子の配向性が阻害されやすくなり、十分な双安定性が得にくくなるので好ましくない。

## 【0028】

このようなジシアノ系の化合物としては、具体的には、例えば、下記の構造式(II)～(X)で示される化合物が挙げられる。

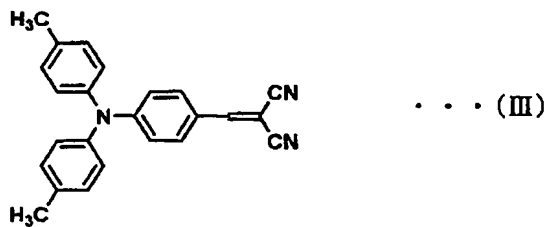
## II 【0029】

## 【化4】



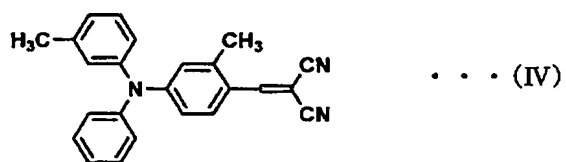
## 【0030】

【化5】



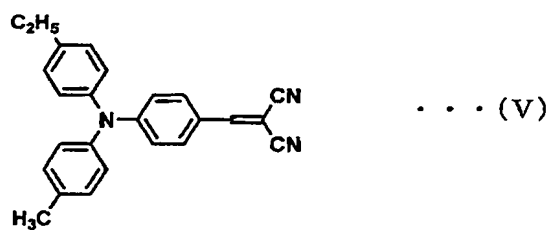
【0031】

【化6】



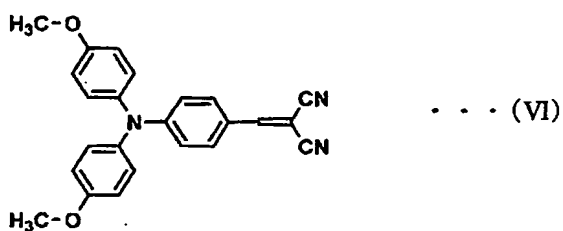
【0032】

【化7】



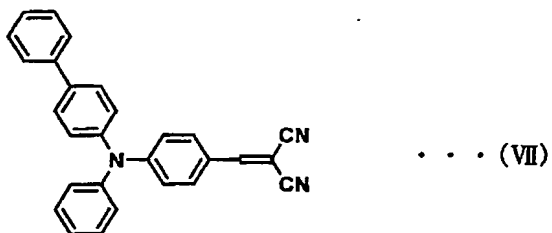
【0033】

【化8】



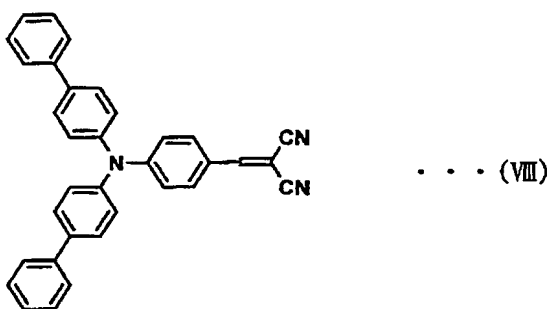
【0034】

【化 9】



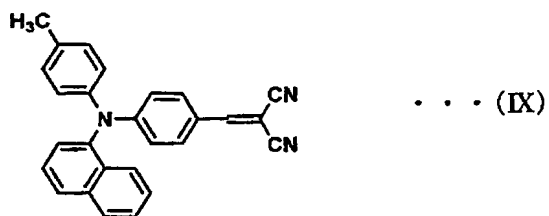
【0035】

【化 10】



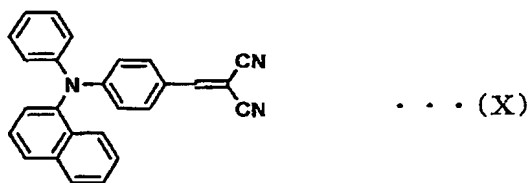
【0036】

【化 11】



【0037】

【化 12】



【0038】

上記の化合物においては、CN基が電子受容性の官能基となり、 $N(C_6H_5)_3$

基等が電子供与性の官能基として作用するので、双安定特性を得ることができる。

#### 【0039】

上記の電極層 21a、双安定材料層 30、電極層 21b は、基板 10 上に順次薄膜として形成されることが好ましい。薄膜を形成する方法としては、電極層 21a、21b としては、真空蒸着法等の従来公知の方法が好ましく用いられ、特に限定されない。

#### 【0040】

また、双安定材料層 30 の形成方法としては、スピコート法、電解重合法、化学蒸気堆積法（CVD 法）、単分子膜累積法（LB 法）等の有機薄膜の製法が用いられ特に限定されないが、上記の電極層と同じ成膜方法を利用できる、真空蒸着法を用いることが好ましい。

#### 【0041】

蒸着時の基板温度は、使用する電極材料及び双安定材料によって適宜選択されるが、電極層 21a、21b の形成においては 0～150℃が好ましく、双安定材料層 30 の形成においては、0～100℃が好ましい。

#### 【0042】

また、各層の膜厚は、電極層 21a、21b としては 50～200 nm が好ましく、双安定材料層 30 としては 20～150 nm が好ましい。

#### 【0043】

上記の製造方法によって得られる本発明のスイッチング素子が、双安定特性を示すメカニズムは明らかでないが、従来の 2 成分系材料におけるメカニズムから以下のように類推される。すなわち、ある分子のドナー性官能基と、隣接する他の分子のアクセプタ基が、従来の 2 成分系材料の役割を果たしてカラム構造となり導体化するメカニズムが考えられる。

#### 【0044】

これにより、単一の分子組成においてドナーとアクセプタの両方の機能を持つので、双安定性を得るため組成のズレが本質的に生じることがなく、安定した双安定特性を得ることができるものと考えられる。

## 【0045】

図2には、本発明のスイッチング素子の、他の実施形態が示されている。この実施形態においては、双安定材料層30内に、更に第3電極22が設けられた3端子素子となっている点が上記の図1の実施形態と異なっている。これにより、電極層21a、21bを付加電流を流す電極として、上記の図6におけるバイアス $V_b$ を印加し、更に、第3電極22を、双安定材料層30の抵抗状態を制御する電極として、図6における低閾値電圧 $V_{th1}$ 、又は高閾値電圧 $V_{th2}$ を印加することができる。

## 【0046】

また、図3には、本発明のスイッチング素子の、更に他の実施形態が示されている。この実施形態においては、第2電極層23上に絶縁層41が形成され、さらに絶縁層41上には、双安定材料層31、及び双安定材料層31を挟むように両側に電極層24a、24bが形成され、更に双安定材料層31上には、絶縁層42と第4電極層25が順次形成されている4端子素子となっている。

## 【0047】

このスイッチング素子では、具体的には、例えば、第3電極23をシリコン基板、絶縁層41、42を金属酸化物蒸着膜、電極層24a、24b、及び第4電極25をアルミニウム蒸着膜とできる。

## 【0048】

そして、電極層24a、24bを付加電流を流す電極として、上記の図6におけるバイアス $V_b$ を印加し、更に、第3電極23と第4電極25とによって、双安定材料層31に電界をかけることによって、双安定材料層31の抵抗状態を制御することができる。

## 【0049】

## 【実施例】

以下、実施例を用いて、本発明のスイッチング素子について更に詳細に説明する。

## 【0050】

## 実施例1

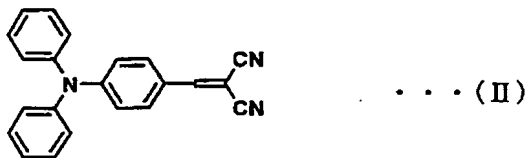
以下の手順で、図 1 に示すような構成のスイッチング素子を作成した。

【0051】

基板 10 としてガラス基板を用い、真空蒸着法により、電極層 21a としてアルミニウムを、双安定材料層 30 としてジシアノ系化合物を、電極層 21b としてアルミニウムを順次連続して薄膜を形成し、実施例 1 のスイッチング素子を形成した。ジシアノ系化合物としては、上記の構造式 (II) の化合物を用いた。

【0052】

【化 13】



【0053】

なお、電極層 21a、双安定材料層 30、電極層 21b は、それぞれ、100 nm、80 nm、100 nm の厚さとなるように成膜した。また、蒸着装置は拡散ポンプ排気で、 $3 \times 10^{-6}$  torr の真空度で行なった。また、アルミニウムの蒸着は、抵抗加熱方式により成膜速度は 3 A/sec、ジシアノ系化合物の蒸着は、抵抗加熱方式で成膜速度は 2 A/sec で行った。各層の蒸着は同一蒸着装置で連続して行い、蒸着中に試料が空気と接触しない条件で行った。

【0054】

実施例 2

各蒸着層の厚さを、電極層 21a、双安定材料層 30、電極層 21b が、それぞれ 100 nm、60 nm、100 nm の厚さとなるように成膜した以外は、実施例 1 と同一の条件で、実施例 2 のスイッチング素子を得た。

【0055】

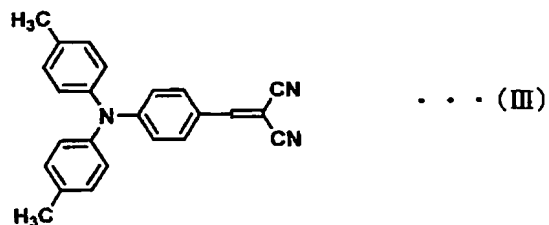
実施例 3

ジシアノ系化合物として、上記の構造式 (III) の化合物を用い、各蒸着層の厚さを、電極層 21a、双安定材料層 30、電極層 21b が、それぞれ 100 nm、80 nm、100 nm の厚さとなるように、実施例 1 と同一の条件で成膜し

て、実施例 3 のスイッチング素子を得た。

【0056】

【化 1 4】



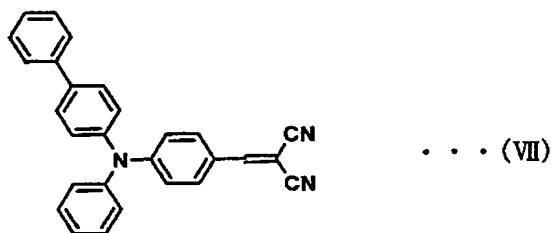
【0057】

実施例 4

ジシアノ系化合物として、上記の構造式 (VII) の化合物を用い、各蒸着層の厚さを、電極層 21a、双安定材料層 30、電極層 21b が、それぞれ 100 nm、80 nm、100 nm の厚さとなるように、実施例 1 と同一の条件で成膜して、実施例 4 のスイッチング素子を得た。

【0058】

【化 1 5】



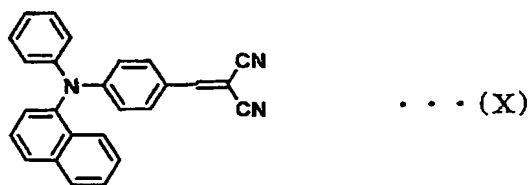
【0059】

実施例 5

ジシアノ系化合物として、上記の構造式 (X) の化合物を用い、各蒸着層の厚さを、電極層 21a、双安定材料層 30、電極層 21b が、それぞれ 100 nm、80 nm、100 nm の厚さとなるように、実施例 1 と同一の条件で成膜して、実施例 5 のスイッチング素子を得た。

【0060】

## 【化16】



## 【0061】

## 試験例

上記の実施例1～5のスイッチング素子について、電流－電圧特性を室温環境で測定し、図6における閾値電圧である、低閾値電圧 $V_{th1}$ 、高閾値電圧 $V_{th2}$ を測定した結果をまとめて表1に示す。また、図4、5には、それぞれ、実施例1、2のスイッチング素子についての電流－電圧特性を示す。

## 【0062】

なお、測定条件としては、各スイッチング素子には、 $100\Omega$ から $1M\Omega$ の範囲の電気抵抗を直列に接続し、ON状態の電流を制限して過電流による素子の損傷を抑制した。

## 【0063】

【表1】

	$V_{th1}$ (V)	$V_{th2}$ (V)
実施例1	-1.1	1.2
実施例2	-0.6	1.1
実施例3	-0.7	1.3
実施例4	-1.3	1.7
実施例5	-1.4	2.1

## 【0064】

図4、5の結果より、実施例1、2のスイッチング素子においては高抵抗状態71、81、及び低抵抗状態72、82の双安定性が得られた。

## 【0065】

すなわち、図4の実施例1において、低閾値電圧 $V_{th1}$ が $-1.1$  V以下では、低抵抗状態72から高抵抗状態71へ（on状態からoff状態へ）遷移して抵抗値が変化した。また、高閾値電圧 $V_{th2}$ が $1.2$  V以上では、高抵抗状態71から低抵抗状態72へ（off状態からon状態へ）遷移して抵抗値が変化した、この際の低抵抗状態／高抵抗状態の比として、約 $10^5$ が得られた。

#### 【0066】

また、図5の実施例2においては、低閾値電圧 $V_{th1}$ が $-0.6$  V以下で、低抵抗状態82から高抵抗状態81へ（on状態からoff状態へ）遷移して抵抗値が変化した。また、高閾値電圧 $V_{th2}$ が $1.1$  V以上では、高抵抗状態81から低抵抗状態82へ（off状態からon状態へ）遷移して抵抗値が変化した、この際の低抵抗状態／高抵抗状態の比として、約 $10^4$ が得られた。

#### 【0067】

また、この双安定性は実施例1～5のすべてのスイッチング素子で得られ、表1に示すような低閾値電圧 $V_{th1} = 0.6 \sim -1.4$  V、及び高閾値電圧 $V_{th2} = 1.1 \sim 2.1$  Vである双安定状態が得られた。

#### 【0068】

##### 【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、材料組成の変動を抑制して均一な双安定特性を得ることができ、量産に適するスイッチング素子を提供できる。したがって、このスイッチング素子は、有機ELディスプレイパネルの駆動用スイッチング素子や、高密度メモリ等に好適に利用できる。

##### 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明のスイッチング素子の一実施形態を示す概略構成図である。

【図2】 本発明のスイッチング素子の他の実施形態を示す概略構成図である。

。

【図3】 本発明のスイッチング素子の更に他の実施形態を示す概略構成図である。

【図4】 実施例1におけるスイッチング素子の電流－電圧特性を示す図表である。

【図 5】 実施例 2 におけるスイッチング素子の電流－電圧特性を示す図表である。

【図 6】 従来のスイッチング素子の電圧－電流特性の概念を示す図表である。

【図 7】 従来の 2 成分系の有機双安定材料の構造を示す概念図である。

【符号の説明】

10：基板

21a、21b、24a、24b：電極層

22、23：第 3 電極層

25：第 4 電極層

30、31：双安定材料層

41、42：絶縁体層

51、71、81：高抵抗状態

52、72、82：低抵抗状態

61：ドナー分子カラム

62：アクセプタ分子カラム

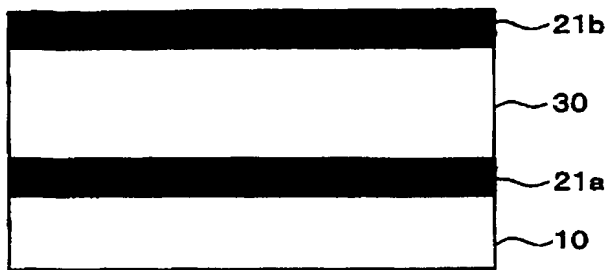
Vth1：低閾値電圧

Vth2：高閾値電圧

【書類名】

図面

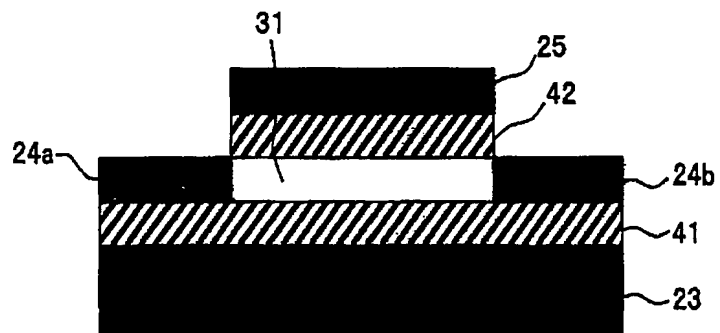
【図 1】



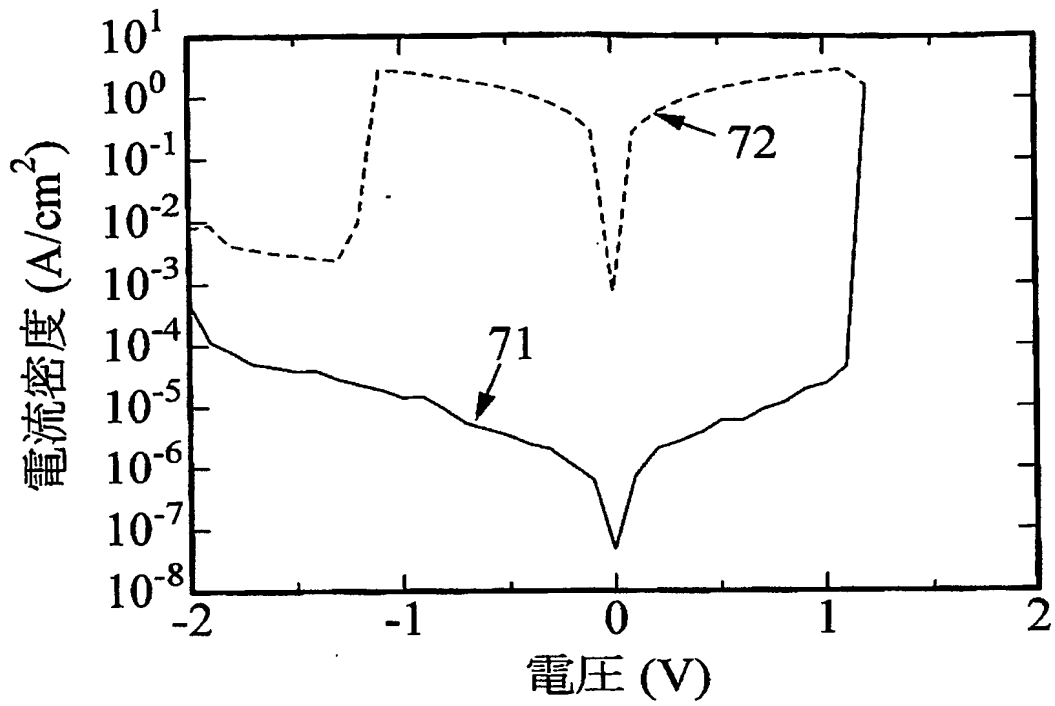
【図 2】



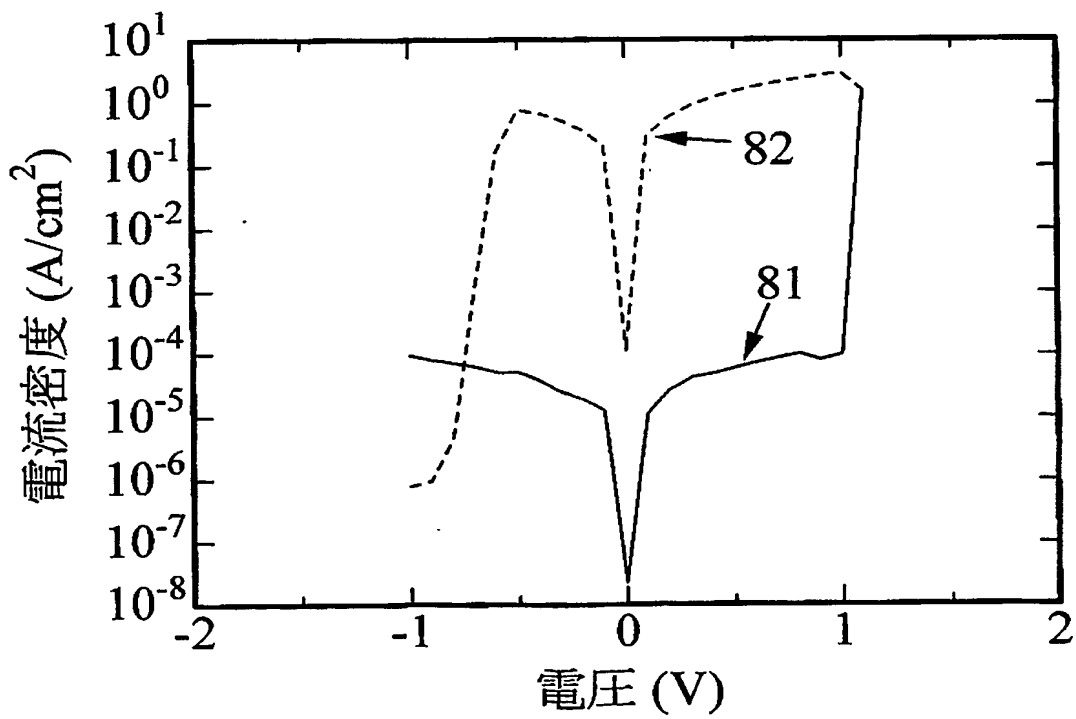
【図 3】



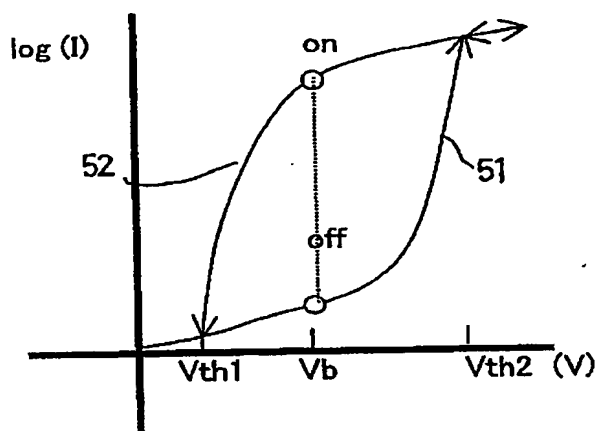
【図 4】



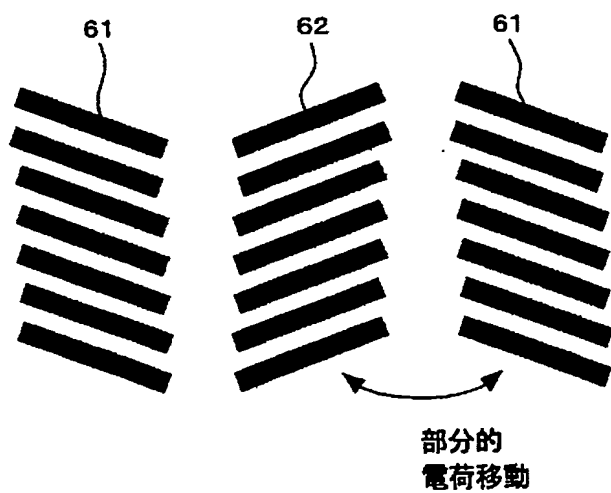
【図 5】



【図 6】



【図 7】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 材料組成の変動を抑制し、均一な双安定特性を得ることができ、量産に適するスイッチング素子を提供することを目的とする。

【解決手段】 印加される電圧に対して２種類の安定な抵抗値を持つ有機双安定材料を、少なくとも２つの電極間に配置してなるスイッチング素子において、前記有機双安定材料が、一つの分子内に、電子供与性の官能基と電子受容性の官能基とを有する構造式（I）で表されるジシアノ系の化合物を用いる。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 2 - 3 2 2 0 5 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 2 3 4 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 9 月 5 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県川崎市川崎区田辺新田 1 番 1 号

氏 名

富士電機株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**